

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-351624

(43)Date of publication of application : 21.12.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

H01M 10/44

(21)Application number : 2000-165302

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD
HITACHI LTD

(22)Date of filing : 02.06.2000

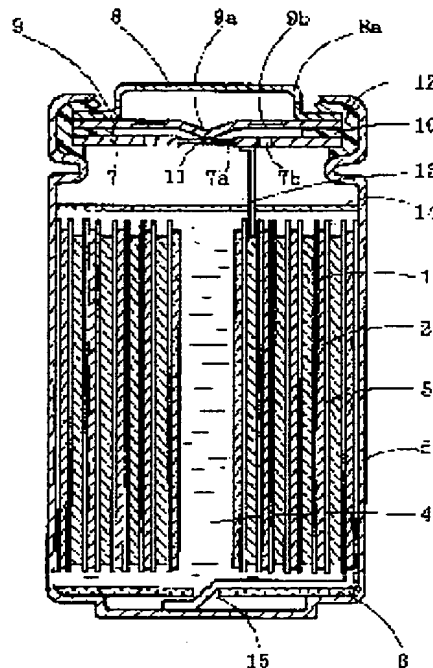
(72)Inventor : NODO YUKIO
ITSU TETSUO
KITA FUSAJI
HONBO MICHIKO
GOTO AKIHIRO

(54) NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous secondary battery that has high voltage and high capacity as well as excellent cycle characteristics.

SOLUTION: The non-aqueous secondary battery uses as its positive electrode active material a lithium-contained complex oxide as expressed in a general formula $\text{Li}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{Co}(1-y-x)\text{O}_2$ (wherein, A is at least one kind selected from a group of Ti, Ta and Nb, B is at least one kind selected from Al, Fe, Ni, Y, Zr, W, Mn, In, Sn and Si; x, y, z are respectively $0 \leq x \leq 1.2$, $0.005 \leq y \leq 0.05$, $0 \leq z \leq 0.05$). It is desirable that the above non-aqueous secondary battery is charged so as to make the upper limit value of its positive electrode potential to be 4.4 V or more and 4.6 V or less at the lithium standard potential, and discharged so as to make the lower limit value of its positive electrode potential to be 3.2 V or more at the lithium standard potential.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-351624

(P2001-351624A)

(43) 公開日 平成13年12月21日 (2001. 12. 21)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5 H 0 2 9

4/02

4/02

C 5 H 0 3 0

10/40

10/40

Z 5 H 0 5 0

10/44

10/44

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-165302 (P2000-165302)

(22) 出願日 平成12年6月2日 (2000. 6. 2)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 納堂 幸雄

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ

クセル株式会社内

(74) 代理人 100078064

弁理士 三輪 雄雄

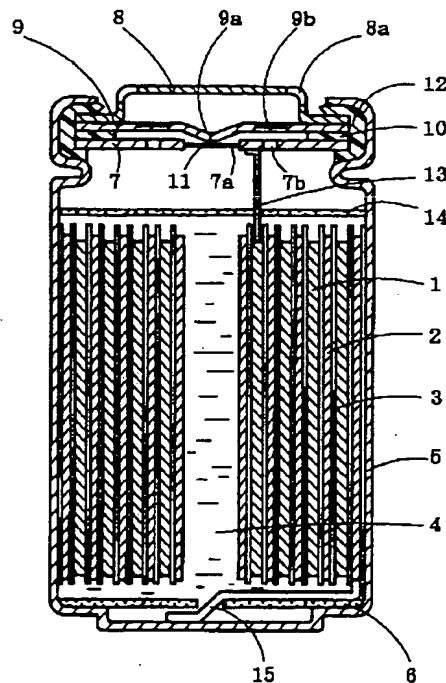
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池およびその使用方法

(57) 【要約】

【課題】 高電圧で、かつ高容量で、しかもサイクル特性が優れた非水二次電池を提供する。

【解決手段】 一般式 $L i_x A_y B_z C o_{(1-y-z)} O_2$ (ただし、AはTi、TaおよびNbよりなる群から選ばれる少なくとも1種で、BはAl、Fe、Ni、Y、Zr、W、Mn、In、SnおよびSiよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、x、y、zは、それぞれ、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.05$ である) で示されるリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いて非水二次電池を構成する。上記非水二次電池は、その正極電位の上限値がリチウム基準電位で4.4V以上4.6V以下になるように充電を行い、その正極電位の下限値がリチウム基準電位で3.2V以上になるように放電を行うことが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $\text{Li}_x \text{A}_y \text{B}_z \text{Co}_{(1-y-z)} \text{O}_2$ (ただし、AはTi、TaおよびNbよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、BはAl、Fe、Ni、Y、Zr、W、Mn、In、SnおよびSiよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、x、y、zは、それぞれ、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.05$ である)で示されるリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いたことを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 正極活物質の放電電位曲線が、リチウム基準電位で4.0V以上4.2V以下の領域に変曲点を有することを特徴とする請求項1記載の非水二次電池。

【請求項3】 請求項1または2記載の非水二次電池に対して、その正極電位の上限値がリチウム基準電位で4.4V以上4.6V以下になるように充電を行うことを特徴とする非水二次電池の使用方法。

【請求項4】 請求項1または2記載の非水二次電池に対して、その正極電位の下限値がリチウム基準電位で3.2V以上になるように放電を行うことを特徴とする非水二次電池の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水二次電池およびその使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池に代表される非水二次電池は、パソコンや携帯電話などの電源として重要な構成要素の一つとなっている。携帯型パソコンや携帯電話などの移動体通信に必要とされる要求として、小型化、軽量化が挙げられ、その電源として使用される電池も小型化、軽量化が要求される。特にパソコンにおいては、DVD搭載などによる多機能化が進み、消費電力が増加する傾向にあるため、上記小型化、軽量化に加え、電力容量、特に単電池の電圧が3.3V以上における定電力放電容量の増大が急務となっている。

【0003】二次電池の中でも非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電圧が高く、かつ軽量で、高いエネルギー密度が期待される。特に特開昭55-136131号公報に開示されている $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ などの二次電池用正極活物質は、金属リチウムを負極活物質として用いた場合、4V以上の起電力を有することから高エネルギー密度が期待できる。

【0004】また、サイクル特性を改善するものとして、化学式 $\text{Li}_x \text{MO}_2$ (MはCo、Ni、Fe、Mnのうちから選択される1種又は2種以上の元素を表す)で示されるリチウム含有複合酸化物(特開平2-306022号公報)、化学式 $\text{Li}_x \text{Co}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_2$ (MはW、Mn、Ta、Ti、Nbのうちから選択される少なくとも1種、 $0.85 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.05 \leq y \leq$

(2)

0.35)で示されるリチウム含有複合酸化物(特開平3-201368号公報)、化学式 $\text{Li}_x \text{M}_y \text{O}_2 \text{Ge}_z \text{O}_p$ (MはCo、Ni、Mnから選ばれる1種以上の遷移金属元素、 $0.9 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.8 \leq y \leq 2.0$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、 $2.0 \leq p \leq 4.5$)で示されるリチウム含有複合酸化物(特開平7-29603号公報)、あるいは $\text{Li}_x \text{M}_{1-y} \text{A}_y \text{O}_2$ (Mは遷移金属であり、Aは遷移金属Mよりも小さいイオン半径を有し、かつそのカチオンが6配位する金属、 $x \leq 1.0$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$)で示されるリチウム含有複合酸化物(特開平5-283075号公報)などが提案されている。

【0005】さらに、容量およびサイクル特性を改善するものとして、 $\text{Li}_a \text{Ni}_b \text{M}_1 \text{cM}_2 \text{dO}_2$ (M₁はCo、M₂はSi、P、Ga、Sb、Ti、Pb、Biの群から選ばれる1種以上の元素)で表される層状構造を有する複合酸化物(特開平8-78005号公報)、 $\text{Li}_a \text{Ni}_b \text{M}_1 \text{cM}_2 \text{dO}_2$ (M₁はMn、Ti、Cr、Fe、V、Cu、M₂はAl、In、Snの群から選ばれる1種以上の元素)で表される層状構造を有する複合酸化物(特開平8-78007号公報)、 $\text{Li}_a \text{Ni}_b \text{M}_1 \text{cM}_2 \text{dO}_2$ (M₁はTi、V、Cr、Cuであり、M₂はB、Si、P、Ga、Ge、Sb、Ti、Pb、Biの群から選ばれる1種以上の元素)で表される層状構造を有する複合酸化物(特開平8-78008号公報)、 $\text{Li}_a \text{Nb}_b \text{Ni}_c \text{Co}_d \text{O}_e$ (MはAl、Mn、Sn、In、Fe、V、Cu、Mg、Ti、Zn、Moから選ばれる少なくとも1種の金属、 $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.02 \leq d / (c + d) \leq 0.9$ 、 $1.8 < e < 2.2$ 、 $b + c + d = 1$)で示される複合酸化物(特開平5-242891号公報)などが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】今後、二次電池に対しては、これまで以上に高電力容量が要求されるが、特開昭55-136131号公報に開示されている $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ を活物質として用いた正極では限界に達しており、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ よりも高い起電力を有する材料が求められている。すなわち、これまでの $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 系単電池の充電終止電圧は4.2V以下であり、この充電条件では $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ の理論容量の約6割の充電量が留まっている。それゆえ、単電池の充電終止電圧を4.2Vよりも高くすることにより、電力容量の増加を図ることが可能であるが、充電量の増加に伴い、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ の結晶構造が崩壊して、サイクル寿命が短くなる。したがって、高電力容量化の要求に応えるためには、従来よりも高い電圧領域で可逆性良く充放電を行うことができる結晶構造の安定な材料が必要である。

【0007】また、これまでの $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 系単電池の放電終止電圧は3.2V以下である。これまで以上に

高電力容量化が求められている今日、放電終止電圧もできるだけ高くすることが必要であり、特に放電末期における電位低下が少なく、従来よりも高い電圧で放電を止めてもサイクル可逆性の良好な材料が必要である。しかるに、 Li_xCoO_2 系単電池の放電終止電圧を3.2Vよりも高くすると、放電末期における電位低下が大きいために完全に放電することができず、充電に対する放電の電気量効率が著しく低下する。また、完全放電できないために Li_xCoO_2 の結晶構造が崩壊しやすくなり、サイクル寿命が短くなる。

【0008】また、これまでに提案されている化学式 Li_xMO_2 (MはCo、Ni、Fe、Mnのうちから選択される1種又は2種以上の元素を表す)で示されるリチウム含有複合酸化物(特開平2-306022号公報)では、従来の作動電圧、すなわち、単電池で4.2V以下の充電電圧および3.2V以下の放電電圧領域においては、サイクル寿命の改善に効果が見られるが、単電池で4.2Vよりも高い電圧まで充電したり、単電池で3.2Vよりも高い電圧で放電を終了する場合には、正極活物質の結晶構造が崩壊したり、電解液が分解して正極表面に被膜を形成し、内部抵抗を増加させたり、電気量効率を低下させるなどの支障が生じて、サイクル寿命を短くしてしまうという問題がある。

【0009】さらに、化学式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (MはW、Mn、Ta、Ti、Nbのうちから選択される少なくとも1種、 $0.85 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.35$)で示されるリチウム含有複合酸化物(特開平3-201368号公報)、 $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{A}_y\text{O}_2$ (Mは遷移金属であり、Aは遷移金属Mよりも小さいイオン半径を有し、かつそのカチオンが6配位する金属、 $x \leq 1.0$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$)で表される複合酸化物(特開平5-283075号公報)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_b\text{M}_{1c}\text{M}_{2d}\text{O}_2$ (M_1 はCo、 M_2 はSi、P、Ga、Sb、Ti、Pb、Biの群から選ばれる1種以上の元素)で表される層状構造を有する複合酸化物(特開平8-78005号公報)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_b\text{M}_{1c}\text{M}_{2d}\text{O}_2$ (M_1 はMn、Ti、Cr、Fe、V、Cu、 M_2 はAl、In、Snの群から選ばれる1種以上の元素)で表される層状構造を有する複合酸化物(特開平8-78007号公報)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_b\text{M}_{1c}\text{M}_{2d}\text{O}_2$ (M_1 はTi、V、Cr、Cuであり、 M_2 はB、Si、P、Ga、Ge、Sb、Ti、Pb、Biの群から選ばれる1種以上の元素)で表される層状構造を有する複合酸化物(特開平8-78008号公報)、 $\text{Li}_x\text{M}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}$ (MはAl、Mn、Sn、In、Fe、V、Cu、Mg、Ti、Zn、Moから選ばれる少なくとも1種の金属、 $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.02 \leq d/c + d \leq 0.9$ 、 $1.8 < e < 2.2$ 、 $b + c + d = 1$)で示される複合酸化物(特開平5-242891号公報)なども、前記化学式 Li_xMO_2 で示される

リチウム含有複合酸化物の場合と同様の問題を有している。

【0010】一方、化学式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ge}_z\text{O}_p$ (MはCo、Ni、Mnから選ばれる1種以上の遷移金属元素、 $0.9 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.8 \leq y \leq 2.0$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、 $2.0 \leq p \leq 4.5$)で示される複合酸化物(特開平7-29603号公報)では、上限電圧が4.5Vの条件下で充放電を行った時のサイクル特性の改善を図っており、50サイクル後の容量維持率が70~75%まで向上している。しかしながら、実際の電池では500サイクル後でも80%以上の容量維持率が必要であり、サイクル寿命の面で、まだ不充分である。

【0011】このように、高電圧領域で結晶構造の安定な正極活物質や高電圧下でも可逆的な充放電が可能な非水二次電池は、いまだ提供されていない。

【0012】したがって、本発明は、高電圧に耐え、かつ高容量の正極活物質を開発し、それによって、高電圧で、かつ高容量で、しかもサイクル特性の優れた非水二次電池を提供し、さらにその非水二次電池を効果的に用いる使用方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、非水二次電池の正極活物質として、一般式 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{Co}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ (ただし、AはTi、TaおよびNbよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、BはAl、Fe、Ni、Y、Zr、W、Mn、In、SnおよびSiよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 x 、 y 、 z は、それぞれ、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.05$ である)で示されるリチウム含有複合酸化物を用いたことを特徴としている。

【0014】上記一般式 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{Co}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ において、Li (リチウム) 量を示す x の値は充電、放電により変動する。すなわち、充電によりLiイオンのデインターカレーションが起こり x の値は小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレーションが起こり x の値は大きくなる。Li量を示す x の値が1.2より大きくなると、焼成過程で炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物の生成量が多くなり、それらの物質が正極の作製にあたって使用するバインダーと反応するため、正極の作製ができなくなる。そのため、副生成物の生成量を少なくする必要があり、したがって、 x の値は1.2以下であることが必要である。

【0015】また、上記一般式 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{Co}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ において、Aの量を表す y の値は、充電、放電により変動することはないが、 $0.005 \leq y < 0.05$ の範囲内にあることが必要である。 y の値が0.005未満の場合、Coの一部をAで置換した効果が十分に発現しないため、平均電圧の低下が著しくなり、また、高電圧で充電したときのサイクル特性も悪く

なる。また、 y の値が0.05以上の場合、 Li_2AO_3 や Li_2CO_3 などの副生成物が急激に生成しやすくなる。 Li_2CO_3 は電解液と反応して電池内でガス発生を引き起こすため好ましくなく、また、 y の値が0.05以上の場合には、反応しきれなかったTi、Ta、Nbなどが酸化物として残り、容量の低下を引き起こすため好ましくない。すなわち、Aの量を表す y の値は $0.0005 \leq y < 0.05$ の範囲内にあるときのみCoの一部をAで置換したことによる効果が充分に発現し、 y の値は $0.005 \leq y \leq 0.03$ の範囲内にあることが特に好ましい。

【0016】本発明において正極活物質として用いるリチウム含有複合酸化物は、その組成を示す一般式 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{Co}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ において、Bで示すAl、Fe、Ni、Y、Zr、W、Mn、In、SnおよびSiよりなる群から選ばれる少なくとも1種でCoの一部を置換してもよい。このBの量を表す z の値は、充電、放電により変動することはないが、 $0 \leq z < 0.05$ の範囲内にあることが必要である。すなわち、 z の値が0.05を超える場合には、副生成物の生成量が多い上に、反応しきれなかったAl、Fe、Ni、Y、Zr、W、Mn、In、Sn、Siなどが酸化物として残り、容量の低下を引き起こすため好ましくない。

【0017】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明において正極活物質として用いる一般式 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{Co}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ で示されるリチウム含有複合酸化物の製造方法について説明する。まず、出発原料から説明すると、Li源としては Li_2CO_3 を用い、Co源としてはCoの炭酸塩、酸化物または水酸化物を用い、Ti、Ta、Nb源としてはそれらの元素の硝酸塩、水酸化物または酸化物を用いることが好ましい。また、CoとTi、Ta、Nbなどとの水酸化物の共沈体を用いてもよい。Coの一部をAl、Fe、Ni、Y、Zr、W、Mn、In、Sn、Siなどで置換する場合は、Al、Fe、Ni、Y、Zr、W、Mn、In、Sn、Si源としては、それらの元素の硝酸塩、水酸化物または酸化物を用いることが好ましい。

【0018】本発明において正極活物質として用いる一般式 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{Co}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ （ただし、AはTi、TaおよびNbよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、BはAl、Fe、Ni、Y、Zr、W、Mn、In、SnおよびSiよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 x 、 y 、 z は、それぞれ、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.05$ である）で示されるリチウム含有複合酸化物の合成は、Li源と、Co源と、Ti、Ta、Nb源と、要すればAl、Fe、Ni、Y、Zr、W、Mn、In、Sn、Si源とを、Li原子分が x モル、Co原子分が $(1-y-z)$ モル、Ti、Ta、Nb原子分が y モル、A

1、Fe、Ni、Y、Zr、W、Mn、In、Sn、Si原子分が z モルの割合で均一に混合し、得られた混合物を均一性を保ったまま乾燥した後、焼成することによって行われる。その際、焼成温度としては $750 \sim 1050^\circ\text{C}$ が好ましく、 $850 \sim 950^\circ\text{C}$ がより好ましい。また、焼成雰囲気としては空气中が好ましく、酸素中がより好ましい。焼成時間としては $10 \sim 60$ 時間が好ましく、 $20 \sim 40$ 時間がより好ましい。

【0019】従来の正極活物質では、平均電位が低いため、単電池の充電終止電圧が4.2Vよりも高い条件下で充放電サイクル試験を繰り返すと、正極が多量のLiイオンを出し入れする結果、結晶構造を維持することができなくなり、サイクル寿命が短くなるなどの不都合が生じていた。これに対し、本発明において正極活物質として用いる一般式 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{Co}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ で示されるリチウム含有複合酸化物では、そのような不都合が生じない。これは次の理由によるものと考えられる。

【0020】本発明において正極活物質として用いる一般式 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{Co}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ （ただし、AはTi、TaおよびNbよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、BはAl、Fe、Ni、Y、Zr、W、Mn、In、SnおよびSiよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 x 、 y 、 z は、それぞれ、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.05$ である）で示されるリチウム含有複合酸化物では、Coの一部をAで示される元素で限定した範囲内において置換したことによって従来の Li_xCoO_2 とは異なった電子構造を有している。すなわち、一般式 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{Co}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ で示される組成では、Aの量を表す y の値が $0.005 \leq y < 0.05$ の範囲においてのみ、特異な電子構造をとることができ、その特異な電子構造によって、Aによる置換量が極めて少量であっても、その効果を充分に発現させることができる。反対に、Aによる置換量が上記範囲より多い場合には、電気化学的に活性の低い Li_2AO_3 やAの酸化物などの不純物が生成しやすくなり、電気化学的特性が低下する。そして、Aの量を表す y の値が $0.005 \leq y \leq 0.03$ の範囲においては特にAによる置換効果が発現しやすくなる。本発明において、正極活物質として用いるリチウム含有複合酸化物は、この特異な電子構造によって、結晶構造が安定化し、高電圧下での充放電においても結晶構造の崩壊が抑制され、従来の正極活物質では得ることができなかった高い平均電圧が得られるようになる。

【0021】また、上記一般式 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{Co}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ で示されるリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いた非水二次電池では、正極活物質の放電電位曲線においてLi基準電位で4.0V以上4.2V以下の領域に変曲点が生じるが、これは上記の特異な電子構造が関係しているものと考えられる。この4.0V以上4.2V以下の領域に観測される変曲点は、コバ

ルト酸リチウムの理論容量における放電深度の55%付近に起こるコバルト酸リチウムに固有の微小な相変化に対応して現れるものと考えられる。しかし、従来のコバルト酸リチウムでは、活物質の結晶構造が不安定であるため、この変曲点が観測されない。すなわち、 $Li_x CoO_2$ で示されるリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いた非水二次電池では、活物質の結晶構造が不安定なため、4.0V以上4.2V以下の領域に変曲点が観測されないと考えられる。しかし、上記一般式 $Li_x A_y B_z Co(1-y-z)O_2$ で示されるリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いた非水二次電池では、上記の特異な電子構造によって活物質の結晶構造が安定化されており、4.0V以上4.2V以下の領域に変曲点が観測されるものと考えられる。

【0022】本発明において、上記一般式 $Li_x A_y B_z Co(1-y-z)O_2$ で示されるリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いて正極を作製するには、上記リチウム含有複合酸化物と必要に応じて添加される導電助剤やバインダーとを混合して正極合剤を調製し、それを溶剤に分散させてペーストにし（バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから正極活物質としてのリチウム含有複合酸化物などと混合してもよい）、得られた正極合剤含有ペーストを集電体に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成する工程を経ることによって作製される。ただし、正極の作製方法は、上記例示のものに限られることなく、他の方法によってもよい。

【0023】上記正極と対向させる負極の活物質としては、例えば、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブできるものであればよく、そのような負極活物質としては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などの炭素質材料が挙げられる。また、リチウムまたはリチウム含有化合物なども負極活物質として使用することができる。そして、上記リチウム含有化合物としては錳酸化物、ケイ素酸化物、ニッケル-ケイ素系合金、マグネシウム-ケイ素系合金、タングステン酸化物、リチウム鉄複合酸化物などのほか、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-インジウム、リチウム-ガリウム、リチウム-インジウム-ガリウムなどのリチウム合金が挙げられる。これら例示の負極活物質の中には、製造時にはリチウムを含んでいないものもあるが、負極活物質として作用するにあたってはリチウムを含んだ状態になる。

【0024】負極は、上記負極活物質と必要に応じて添加される導電助剤やバインダーとを混合して負極合剤を調製し、それを溶剤に分散させてペーストにし（バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから負極活物質などと混合してもよい）、得られた負極合剤含有ペーストを集電体に塗布し、乾燥して、負極合剤層を形成する工程を経ることによって作製される。ただし、負極の

作製方法は上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

【0025】上記正極や負極の作製にあたって使用するバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴムなどが挙げられる。また、導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維のほか、金属粉末、金属繊維などが挙げられる。

10 【0026】また、正極や負極の作製にあたって使用する集電体としては、正極には、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはそれらの合金からなる箔、パンチドメタル、エキスパンドメタル、網などが挙げられ、負極には、例えば、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはそれらの合金からなる上記と同様の形態のものが挙げられるが、正極の集電体としては特にアルミニウム箔が好ましく、負極の集電体としては特に銅箔が好ましい。

20 【0027】本発明の非水二次電池において、非水系の電解質としては、通常、非水系の液状電解質（以下、これを「電解液」という）が用いられる。そして、その電解液としては有機溶媒にリチウム塩を溶解させた有機溶媒系の非水電解液が用いられる。その電解液の有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネートなどの鎖状エステル、あるいはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの誘電率の高い環状エステル、あるいは鎖状エステルと環状エステルとの混合溶媒などが挙げられ、特に鎖状エステルを主溶媒とした環状エステルとの混合溶媒が適している。

30 【0028】電解液の調製にあたって上記有機溶媒に溶解させるリチウム塩としては、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9O_3$ 、 $LiCF_3SO_2$ 、 $Li_2C_2F_4(SO_3)_2$ 、 $LiC_nF_{2n+1}SO_3$ （ $n \geq 2$ ）、 $LiN(RfSO_2)_2$ 、 $LiC(RfSO_2)_3$ 、 $LiN(RfOSO_2)_2$ （ここでRfはフルオロアルキル基）などが単独または2種以上混合して用いられる。電解液中におけるリチウム塩の濃度は、特に限定されるものではないが、0.3mol/l以上が好ましく、0.4mol/l以上がより好ましい。また、1.7mol/l以下が好ましく、1.5mol/l以下がより好ましい。

40 【0029】本発明において、非水系の電解質としては、上記電解液以外にも、固体状またはゲル状の電解質を用いることができる。そのような固体状またはゲル状の電解質としては、無機系電解質のほか、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらの

誘導体を主材にした有機系電解質などが挙げられる。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はそれらの実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。

【0031】実施例1

まず、この実施例1において正極活物質として用いるリチウム含有複合酸化物を次に示すようにして合成した。

【0032】 Li_2CO_3 と Co_3O_4 をモル比で約 3 : 2 の比率で均一に混合し、 TiO_2 を Co に対し Ti として 0.03 原子比置換させる量だけ加え、さらにアルコールと水を加えてボールミルで室温で15時間混合した。得られた混合物を酸素雰囲気中で 200°C で1時間保持し、さらに 600°C で5時間保持した後、 850°C で2時間保持して焼成した。得られたリチウム含有複合酸化物の組成は $\text{LiCo}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ であり、粉末X線回折により六方晶の回折像を確認した。副生成物である Li_2TiO_3 は存在しなかった。

【0033】上記のようにして得た $\text{LiCo}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ を正極活物質とし、その $\text{LiCo}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ と、導電助剤としての黒鉛と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比で 91.5 : 4.5 : 4.0 となるように秤量し、らいかい機で30分間混合後、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤含有ペーストを調製した。得られた正極合剤含有ペーストを厚さ $10\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成した後、プレス機で加圧成形し、リード体をスポット溶接した後、 120°C で15時間真空乾燥した。なお、充放電により上記 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ の Li 量は変化するが、その Li 量を前記一般式にしたがって x で表したとき、その Li 量を表す x の値は、 $0 < x \leq 1.2$ の範囲内にあった。そして、上記 x の値が 1.05 以下の場合には、塗布時の湿度が 70% 以上の高湿度化においてもまったくゲル化しなかった。

【0034】負極活物質としては人造黒鉛を用い、その人造黒鉛とバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとを重量比 92 : 8 の比率で混合し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて、負極合剤含有ペーストを調製した。得られた負極合剤含有ペーストを厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成した後、プレス機で加圧成形し、リード体をスポット溶接した後、 120°C で15時間真空乾燥した。

【0035】つぎに、上記のようにして得られた正極と負極との間に厚さ $25\mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを配置し、渦巻状に巻回して渦巻状電極体とした後、有底円筒状の電池ケース内に挿入し、正極リード体および負極リード体の溶接を行った

後、 1.2mol/l $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}$ (体積比 1 : 1) からなる電解液 (すなわち、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) との体積比 1 : 1 の混合溶媒に LiPF_6 を 1mol/l 溶解させてなる非水電解液) を注入し、ついで、上記電池ケースの開口部を常法に従って封ロし、図1に示す構造で外径 18mm 、高さ 65mm の筒形非水二次電池を作製した。

【0036】ここで、図1に示す電池について説明すると、1は前記の正極で、2は前記の負極である。ただし、図1では、繁雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用した集電体などは図示していない。そして、それらの正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回され、渦巻状電極体として上記の電解液4と共に電池ケース5内に収容されている。

【0037】電池ケース5は鉄製で、その表面にはニッケルメッキが施され、電池ケース5の底部には上記渦巻状電極体の挿入に先立って、ポリプロピレンからなる絶縁体6が配置されている。封口板7は、アルミニウム製で円板状をしていて、その中央部に薄肉部7aが設けられ、かつ上記薄肉部7aの周囲に電池内圧を防爆弁9に作用させるための圧力導入口7bとしての孔が設けられている。そして、この薄肉部7aの上面に防爆弁9の突出部9aが溶接され、溶接部分11を構成している。なお、上記の封口板7に設けた薄肉部7aや防爆弁9の突出部9aなどは、図面上での理解がしやすいように、切断面のみを図示しており、切断面後方の輪郭は図示を省略している。また、封口板7の薄肉部7aと防爆弁9の突出部9aとの溶接部分11も、図面上での理解が容易

なように、実際よりは誇張した状態に図示している。

【0038】端子板8は、圧延鋼製で表面にニッケルメッキが施され、周縁部が鍔状になった帽子状をしており、この端子板8にはガス排出口8aが設けられている。防爆弁9は、アルミニウム製で円板状をしており、その中央部には発電要素側 (図1では、下側) に先端部を有する突出部9aが設けられ、かつ薄肉部9bが設けられ、上記突出部9aの下面が、前記したように、封口板7の薄肉部7aの上面に溶接され、溶接部分11を構成している。絶縁パッキング10は、ポリプロピレン製で環状をしており、封口板7の周縁部の上部に配置され、その上部に防爆弁9が配置して、封口板7と防爆弁9とを絶縁するとともに、両者の間から電解液が漏れないように両者の間隙を封止している。環状ガスケット12はポリプロピレン製で、リード体13はアルミニウム製で、前記封口板7と正極1とを接続し、渦巻状電極体の上部には絶縁体14が配置され、負極2と電池ケース5の底部とはニッケル製のリード体15で接続されている。

【0039】この電池においては、封口板7の薄肉部7aと防爆弁9の突出部9aとが溶接部分11で接触し、

防爆弁9の周縁部と端子板8の周縁部とが接触し、正極1と封口板7とは正極側のリード体13で接続されているので、通常の状態では、正極1と端子板8とはリード体13、封口板7、防爆弁9およびそれらの溶接部分11によって電氣的接続が得られ、電路として正常に機能する。

【0040】そして、電池が高温にさらされるなど、電池に異常事態が起こり、電池内部にガスが発生して電池の内圧が上昇した場合には、その内圧上昇により、防爆弁9の中央部が内圧方向（図1では、上側の方向）に変形し、それに伴って溶接部分11で一体化されている封口板7の薄肉部7aに剪断力が働いて該薄肉部7aが破断するか、または防爆弁9の突出部9aと封口板7の薄肉部7aとの溶接部分11が剥離した後、この防爆弁9に設けられている薄肉部9bが開裂してガスを端子板8のガス排出口8aから電池外部に排出させて電池の破裂*

*を防止することができるよう設計されている。

【0041】得られた電池について、その充電時の上限値を4.4V、4.5V、4.6V、4.7Vと4種類に変えて、充放電サイクル試験を行い、サイクル数の増加に伴う電力容量維持率の変化を調べた。すなわち、電池を1600mAで4.4V、4.5V、4.6V、4.7Vまで定電流で充電した後、それぞれの電圧で3時間定電圧充電し、1600mAで3.3Vまで定電流放電する充放電を繰り返し、その100サイクル時および500サイクル時の電力容量を測定し、それらの初期電力容量に対する維持率を調べた。表1に実施例1の電池の4.4V充電、4.5V充電、4.6V充電、4.7V充電における100サイクル時および500サイクル時の初期電力容量に対する電力容量維持率を示す。

【0042】

【表1】

充電電圧 (V)	電力容量維持率 (%)	
	100サイクル時	500サイクル時
4.4	98	96
4.5	97	92
4.6	94	86
4.7	90	59

【0043】表1に示すように、実施例1の電池は、充電電圧の上限値が4.4～4.6Vの間の充電では、100サイクル時、500サイクル時とも、電力容量維持率が高かったが、充電電圧の上限値を4.7Vにした場合は、特に500サイクル時の電力容量維持率の低下が大きかった。

【0044】また、図2に実施例1の電池のLi基準電位での放電電位変化を示すが、図2に示すように、実施例1の電池は、4.0Vから4.2Vの領域にステップ状の電位の変曲点が存在した。さらに、図3に実施例1の電池の8サイクル後の放電電位変化を示すが、図3に示すように、実施例1の電池は、8サイクル後の放電深度75%、85%、95%における電圧がLi基準電位でそれぞれ3.871V、3.864V、3.826Vであり、放電深度75～95%の範囲における平均放電電位は3.8V以上であった。この放電深度75～95%の範囲では、放電に伴う電圧低下は放電深度10%あたり0.05V以下であった。なお、図2や図3におい

て、縦軸の電位 (V) はLi基準電位、つまり、 V_{vsLi}/Li^+ であり、これは以後に説明する図4、図5、図6、図7においても同様である。

【0045】つぎに、この実施例1の電池について、その放電時の下限値を3.0V、3.1V、3.2V、3.3Vと4種類に変えて、充放電サイクル試験を行い、サイクル数の増加に伴う電力容量維持率の変化を調べた。すなわち、電池を1600mAで4.2Vまで定電流で充電した後、4.2Vで3時間定電圧充電し、1600mAで3.0V、3.1V、3.2V、3.3Vまで定電流放電する充放電を繰り返し、前記と同様にサイクル数の増加に伴う電力容量維持率の変化を調べた。表2に実施例1の電池の3.0V放電、3.1V放電、3.2V放電、3.3V放電における100サイクル時および500サイクル時の初期電力容量に対する電力容量維持率を示す。

【0046】

【表2】

充電電圧 (V)	電力容量維持率 (%)	
	100サイクル時	500サイクル時
3.0	99	97
3.1	98	95
3.2	96	90
3.3	95	89

【0047】表2に示すように、実施例1の電池は、放電電圧の下限値が3.0～3.3Vのいずれの放電においても、100サイクル時、500サイクル時とも電力容量維持率が高く、放電電圧の下限値を3.2V以上にした場合でも、高い電力容量維持率を有していた。

【0048】比較例1

Li_2Co_3 と Co_3O_4 をモル比で約3:2の比率で秤量し、ボールミルを使用して室温で15時間混合した。得られた混合物を空気雰囲気中で850℃で5時間保持して焼成した。得られたリチウム含有複合酸化物の*

*組成は LiCoO_2 であり、粉末X線回折により六方晶の単相化を確認した。

【0049】上記のようにして得た LiCoO_2 を正極活物質として用いた以外は、実施例1と同様に、非水二次電池を作製し、かつ充放電サイクル試験を行った。表3に比較例2の電池の4.4V充電、4.5V充電、4.6V充電、4.7V充電における100サイクル時および500サイクル時の電力容量維持率を示す。

【0050】

【表3】

充電電圧 (V)	電力容量維持率 (%)	
	100サイクル時	500サイクル時
4.4	83	34
4.5	68	0
4.6	36	0
4.7	0	0

【0051】表3に示すように、比較例1の電池は、充電電圧の上限値が4.4～4.7Vのいずれの充電においても電力容量維持率が低く、特に充電電圧の上限値が4.5～4.7Vの間の充電では500サイクル時に電力容量をまったく維持することができなかった。

【0052】また、図2に比較例1の電池のLi基準電位での放電電位変化を前記実施例1の放電電位変化と共に示しているが、図2に示すように、比較例1の電池は、実施例1のようなLi基準電位で4.0Vから4.2Vの領域でのステップ状の電位の変曲点が存在しなかった。さらに、図3に比較例1の電池の8サイクル後の放電電位変化を前記実施例1の電池の8サイクル後の放電電位変化と共に示しているが、図3に示すように、比較例1の電池の8サイクル後の放電深度75%、85%、95%における電圧は、Li基準電位でそれぞれ

3.629V、3.538V、3.398Vであり、放電深度75～95%の範囲における平均放電電位は3.8Vを下回っていた。この放電深度75～95%の範囲では、放電に伴う電圧低下は放電深度10%あたり0.05Vを超えていた。

【0053】つぎに、この比較例1の電池について、その放電時の下限値を3.0V、3.1V、3.2V、3.3Vに変えて、実施例1と同様の充放電サイクル試験を行った。表4に比較例1の電池の3.0V放電、3.1V放電、3.2V放電、3.3V放電における100サイクル時および500サイクル時の初期電力容量に対する電力容量維持率を示す。

【0054】

【表4】

充電電圧 (V)	電力容量維持率 (%)	
	100サイクル時	500サイクル時
3.0	99	88
3.1	97	83
3.2	76	64
3.3	62	42

【0055】表4に示すように、比較例1の電池は、放電電圧の下限値が3.0Vおよび3.1Vの放電では、100サイクル時、500サイクル時とも電力容量維持率が高かったが、放電電圧の下限値を3.2V以上にした場合には、100サイクル時、500サイクル時とも電力容量維持率の低下が大きかった。

【0056】実施例2

まず、この実施例2で正極活物質として用いるリチウム含有複合酸化物の合成を次に示すように行った。

【0057】 Li_2Co_3 と Co_3O_4 をモル比で約3:2の比率で均一に混合し、 TaO_2 を Co に対し Ta として0.01原子比置換させる量だけ加え、さらにアルコールと水を加えてボールミルで室温で15時間混合した。得られた混合物を酸素雰囲気中で200℃で1*

*時間保持し、さらに600℃で5時間保持した後、850℃で20時間保持して焼成した。得られたリチウム含有複合酸化物の組成は $\text{LiCo}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_2$ であり、粉末X線回折により六方晶の回折像を確認した。副生成物である Li_2TaO_3 は存在しなかった。

【0058】上記のようにして得た $\text{LiCo}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_2$ を正極活物質として用いた以外は、実施例1と同様に、非水二次電池を作製し、かつ充放電サイクル試験を行った。表5に実施例2の電池の4.4V充電、4.5V充電、4.6V充電、4.7V充電における100サイクル時および500サイクル時の電力容量維持率を示す。

【0059】

【表5】

充電電圧 (V)	電力容量維持率 (%)	
	100サイクル時	500サイクル時
4.4	97	93
4.5	96	90
4.6	92	83
4.7	88	54

【0060】表5に示すように、実施例2の電池は、充電電圧の上限値が4.4~4.6Vの間の充電では、100サイクル時、500サイクル時とも、電力容量維持率が高かったが、充電電圧の上限値を4.7Vにした場合は、特に500サイクル時の電力容量維持率の低下が大きかった。

【0061】また、図4に実施例2の電池の Li 基準電位での放電電位変化を示すが、図4に示すように、実施例2の電池は、 Li 基準電位で4.0Vから4.2Vの領域にステップ状の電位の変曲点が存在した。さらに、図5に実施例2の電池の8サイクル後の放電電位変化を示すが、図5に示すように、実施例2の電池の8サイクル後の放電深度75%、85%、95%における電圧は、 Li 基準電位でそれぞれ3.872V、3.848

V、3.808Vであり、放電深度75~95%の範囲における平均放電電位は3.8V以上であった。この放電深度75~95%の範囲では、放電に伴う電圧低下は放電深度10%あたり0.05V以下であった。

【0062】つぎに、この実施例2の電池について、その放電時の下限値を3.0V、3.1V、3.2V、3.3Vに変えて、実施例1と同様の充放電サイクル試験を行った。表6に実施例2の電池の3.0V放電、3.1V放電、3.2V放電、3.3V放電における100サイクル時および500サイクル時の初期電力容量に対する電力容量維持率を示す。

【0063】

【表6】

充電電圧 (V)	電力容量維持率 (%)	
	100サイクル時	500サイクル時
3.0	98	96
3.1	97	93
3.2	95	88
3.3	90	84

【0064】表6に示すように、実施例2の電池は、放電電圧の下限値が3.0～3.3Vのいずれの放電においても、100サイクル時、500サイクル時とも電力容量維持率が高く、放電電圧の下限値を3.2V以上にした場合でも、高い電力容量維持率を有していた。

【0065】実施例3

まず、この実施例3で正極活物質として用いるリチウム含有複合酸化物の合成を次に示すように行った。

【0066】 Li_2CoO_3 と Co_3O_4 をモル比で約 3:2 の比率で均一に混合し、 NbO_2 を Co に対し Nb として 0.01 原子比置換させる量だけ加え、さらにアルコールと水を加えてボールミルで室温で15時間混合した。得られた混合物を酸素雰囲気中で200℃で1時間保持し、さらに600℃で5時間保持した後、85*

*0℃で20時間保持して焼成した。得られたリチウム含有複合酸化物の組成は $\text{LiCo}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$ であり、粉末X線回折により六方晶の回折像を確認した。副生成物である Li_2NbO_3 は存在しなかった。

【0067】上記のようにして得た $\text{LiCo}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$ を正極活物質として用いた以外は、実施例1と同様に、非水二次電池を作製し、かつ充放電サイクル試験を行った。表7に実施例3の電池の4.4V充電、4.5V充電、4.6V充電、4.7V充電における100サイクル時および500サイクル時の電力容量維持率を示す。

【0068】

【表7】

充電電圧 (V)	電力容量維持率 (%)	
	100サイクル時	500サイクル時
4.4	97	92
4.5	96	89
4.6	90	81
4.7	83	48

【0069】表7に示すように、実施例3の電池は、充電電圧の上限値が4.4～4.6Vの間の充電では、100サイクル時、500サイクル時とも、電力容量維持率が高かったが、充電電圧の上限値を4.7にした場合は、特に500サイクル時の電力容量維持率の低下が大きかった。

【0070】また、図6に実施例3の電池のLi基準電位での放電電位変化を示すが、図6に示すように、実施例3の電池は、Li基準電位で4.0Vから4.2Vの領域にステップ状の電位の変曲点が存在した。さらに、図7に実施例3の電池の8サイクル後の放電電位変化を示すが、図7に示すように、実施例3の電池の8サイクル後の放電深度75%、85%、95%における電圧は、Li基準電位でそれぞれ3.864V、3.850

V、3.800Vであり、放電深度75～95%の範囲における平均放電電位は3.8V以上であった。この放電深度75～95%の範囲では、放電に伴う電圧低下は放電深度10%あたり0.05V以下であった。

【0071】つぎに、この実施例3の電池について、その放電時の下限値を3.0V、3.1V、3.2V、3.3Vに変えて、実施例1と同様の充放電サイクル試験を行った。表8に実施例3の電池の3.0V放電、3.1V放電、3.2V放電、3.3V放電における100サイクル時および500サイクル時の初期電力容量に対する電力容量維持率を示す。

【0072】

【表8】

充電電圧 (V)	電力容量維持率 (%)	
	100サイクル時	500サイクル時
3.0	97	94
3.1	96	92
3.2	92	86
3.3	89	83

【0073】表8に示すように、実施例3の電池は、放電電圧の下限値が3.0～3.3Vのいずれの放電においても、100サイクル時、500サイクル時とも電力容量維持率が高く、放電電圧の下限値を3.2V以上にした場合でも、高い電力容量維持率を有していた。

【0074】実施例4-1～4-4および比較例2-1～2-6

まず、この実施例4-1～4-4および比較例2-1～2-6で正極活物質として用いる10種類のリチウム含有複合酸化物を次に示すようにして合成した。

【0075】 Li_2CoO_3 と Co_3O_4 をモル比で約3:2の比率で均一に混合し、 TiO_2 をCoに対しTiとして0.0005～0.13原子比の間で置換させる量だけ加え、さらにアルコールと水を加えてボールミルで室温、15時間混合した。これを酸素雰囲気中で200℃で1時間保持し、さらに600℃で5時間保持した後、850℃で20時間保持して焼成した。得られたリチウム含有複合酸化物はいずれも粉末X線回折により六方晶の単相化が確認された。

*【0076】上記とは別に、 TiO_2 をCoに対しTiとして0.15～0.2原子比の間で置換させる量を加え、それ以外は前記と同様にリチウム含有複合酸化物を合成したが、その場合は、粉末X線回折により六方晶の単相化が確認できず、Ti酸化物などの異相の生成が確認された。

【0077】前記のようにTiが0.0005～0.13原子比置換させるように合成したリチウム含有複合酸化物をそれぞれ正極活物質として用い、それ以外は実施例1と同様に、非水二次電池を作製し、かつ充放電サイクル試験を行った。表9に電力容量が初期電力容量の80%に達するまでのサイクル寿命を示す。また、表9にはTiによる置換量（すなわち、Coに対するTiの置換量）と初期電力容量も併せて示す。ただし、表9においては、Tiによる置換量の少ないものから多いものへの順に表示する。

【0078】

【表9】

*30

	Tiによる置換量 (y値)	サイクル寿命 (回数)	初期電力容量 (Wh)
比較例2-1	0.0005	487	9.73
比較例2-2	0.001	547	9.73
比較例2-3	0.003	772	9.71
実施例4-1	0.005	951	9.69
実施例4-2	0.01	960	9.65
実施例4-3	0.02	967	9.57
実施例4-4	0.03	969	9.48
比較例2-4	0.05	970	9.27
比較例2-5	0.08	970	8.89
比較例2-6	0.13	971	8.45

【0079】表9に示すように、Tiによる置換量が0.005原子比以上0.05原子比未満の実施例4-1～4-4は、サイクル寿命が長く、かつ初期電力容量

が高かった。

【0080】実施例5-1～5-4および比較例3-1～3-6

まず、この実施例 5-1~5-4 および比較例 3-1~3-6 で正極活物質として用いる 10 種類のリチウム含有複合酸化物を次に示すようにして合成した。

【0081】 Li_2Co_3 と Co_3O_4 をモル比で約 3:2 の比率で均一に混合し、 TaO_2 を Co に対し Ta として 0.0005~0.13 原子比の間で置換させる量だけ加え、さらにアルコールと水を加えてボールミルで室温で 15 時間混合した。得られた混合物を酸素雰囲気中で 200℃ で 1 時間保持し、さらに 600℃ で 5 時間保持した後、850℃ で 20 時間保持して焼成した。得られたリチウム含有複合酸化物はいずれも粉末 X 線回折により六方晶の単相化が確認された。

【0082】上記とは別に、 TaO_2 を Co に対し Ta として 0.15~0.2 原子比の間で置換させる量を加え、それ以外は前記と同様にリチウム含有複合酸化物を *

*合成したが、その場合は、粉末 X 線回折により六方晶の単相化が確認できず、 Ta 酸化物などの異相の生成が確認された。

【0083】前記のように Ta が 0.0005~0.13 原子比置換させるようにして合成したリチウム含有複合酸化物をそれぞれ正極活物質として用い、それ以外は実施例 1 と同様に、非水二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。表 10 に電力容量が初期電力容量の 80% に達するまでのサイクル寿命を示す。また、表 10 には Ta による置換量（すなわち、 Co に対する Ta の置換量）と初期電力容量も併せて示す。ただし、表 10 においては、 Ta による置換量の少ないものから多いものへの順に表示する。

【0084】

【表 10】

	Ta による置換量 (y 値)	サイクル寿命 (回数)	初期電力容量 (Wh)
比較例 3-1	0.0005	324	9.73
比較例 3-2	0.001	471	9.72
比較例 3-3	0.003	670	9.69
実施例 5-1	0.005	882	9.67
実施例 5-2	0.01	904	9.61
実施例 5-3	0.02	906	9.47
実施例 5-4	0.03	908	9.31
比較例 3-4	0.05	911	9.16
比較例 3-5	0.08	912	8.75
比較例 3-6	0.13	912	8.15

【0085】表 10 に示すように、 Ta による置換量が 0.005 原子比以上 0.05 原子比未満の実施例 5-1~5-4 は、サイクル寿命が長く、かつ初期電力容量が高かった。

【0086】実施例 6-1~6-4 および比較例 4-1~4-6

まず、この実施例 6-1~6-4 および比較例 4-1~4-6 で正極活物質として用いる 10 種類のリチウム含有複合酸化物を次に示すようにして合成した。

【0087】 Li_2Co_3 と Co_3O_4 をモル比で約 3:2 の比率で均一に混合し、 NbO_2 を Co に対し Nb として 0.0005~0.13 原子比の間で置換させる量だけ加え、さらにアルコールと水を加えてボールミルで室温で 15 時間混合した。得られた混合物を酸素雰囲気中で 200℃ で 1 時間保持し、さらに 600℃ で 5 時間保持した後、850℃ で 20 時間保持して焼成した。得られたリチウム含有複合酸化物はいずれも粉末 X 線回折により六方晶の単相化が確認された。

【0088】上記とは別に、 NbO_2 を Co に対し Nb として 0.15~0.2 原子比の間で置換させる量を加え、それ以外は前記と同様にリチウム含有複合酸化物を合成したが、その場合は、粉末 X 線回折により六方晶の単相化が確認できず、 Nb 酸化物などの異相の生成が確認された。

【0089】前記のように Nb が 0.0005~0.13 原子比置換させるようにして合成したリチウム含有複合酸化物をそれぞれ正極活物質として用い、それ以外は実施例 1 と同様に、非水二次電池を作製し、かつ充放電サイクル試験を行った。表 11 に電力容量が初期電力容量の 80% に達するまでのサイクル寿命を示す。また、表 11 には Nb による置換量（すなわち、 Co に対する Nb の置換量）と初期電力容量も併せて示す。ただし、表 11 においては、 Nb による置換量の少ないものから多いものへの順に表示する。

【0090】

50 【表 11】

	Nbによる置換量 (y 値)	サイクル寿命 (回数)	初期電力容量 (Wh)
比較例4-1	0.0005	442	9.71
比較例4-2	0.001	524	9.70
比較例4-3	0.003	760	9.67
実施例6-1	0.005	951	9.64
実施例6-2	0.01	960	9.58
実施例6-3	0.02	967	9.38
実施例6-4	0.03	969	9.19
比較例4-4	0.05	970	9.11
比較例4-5	0.08	971	8.64
比較例4-6	0.13	972	8.02

【0091】表11に示すように、Nbによる置換量が0.005原子比以上0.05原子比未満の実施例6-1～6-4は、サイクル寿命が長く、かつ初期電力容量が高かった。

【0092】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、高電圧で、かつ高容量で、しかもサイクル特性が優れた非水二次電池を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水二次電池の一例を模式的に示す縦断面図である。

【図2】実施例1および比較例1の電池の放電電位変化を示す図であり、縦軸は電位（Li基準電位）で、横軸は正極活物質重量当たりの放電容量である。

【図3】実施例1および比較例1の電池の8サイクル後の放電電位変化を示す図であり、縦軸は電位（Li基準電位）で、横軸は放電深度である。

【図4】実施例2の電池の放電電位変化を示す図であり、縦軸は電位（Li基準電位）で、横軸は正極活物質重量当たりの放電容量である。

【図5】実施例2の電池の8サイクル後の放電電位変化を示す図であり、縦軸は電位（Li基準電位）で、横軸は放電深度である。

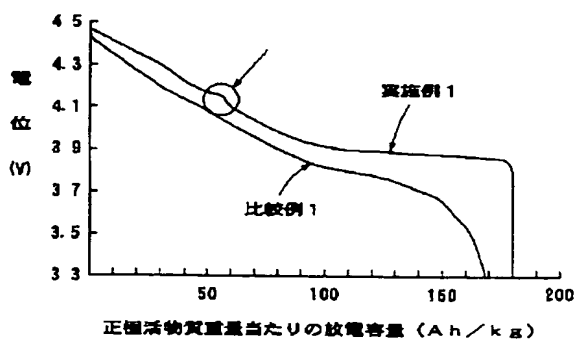
【図6】実施例3の電池の放電電位変化を示す図であり、縦軸は電位（Li基準電位）で、横軸は正極活物質重量当たりの放電容量である。

【図7】実施例3の電池の8サイクル後の放電電位変化を示す図であり、縦軸は電位（Li基準電位）で、横軸は放電深度である。

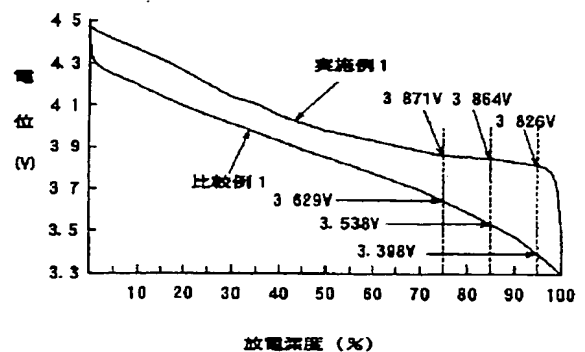
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

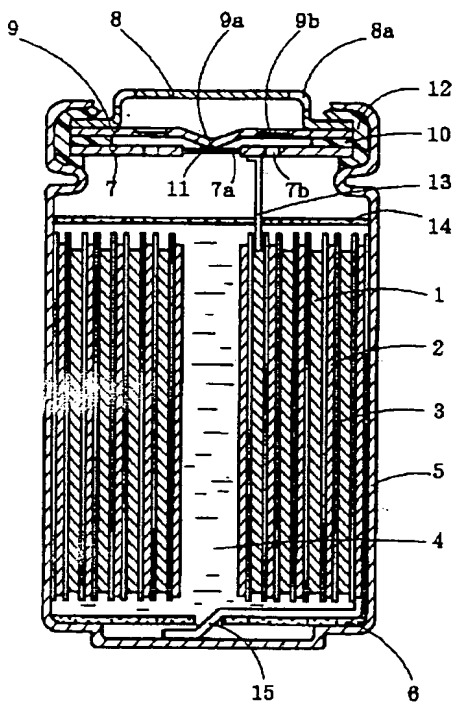
【図2】



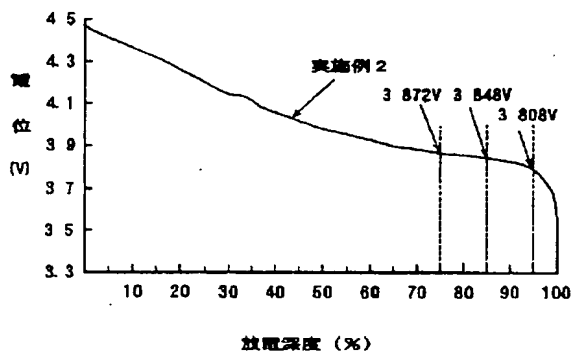
【図3】



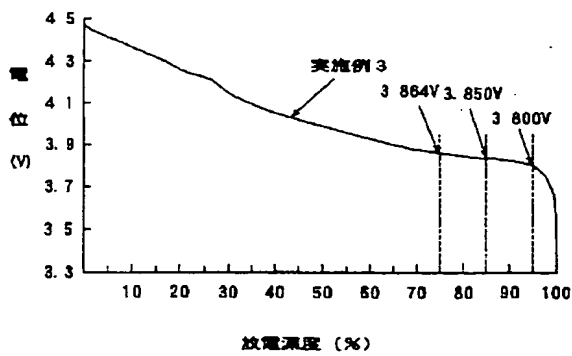
【図1】



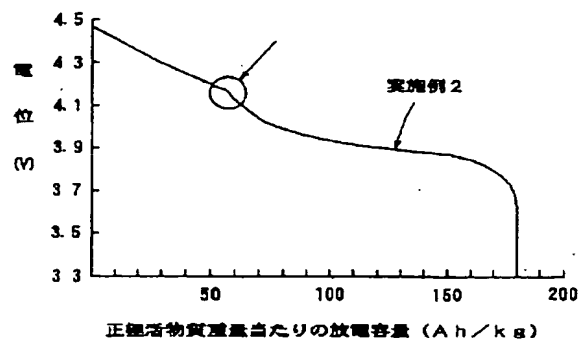
【図5】



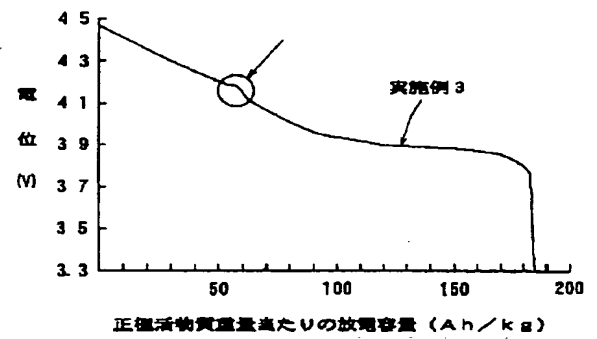
【図7】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72) 発明者 伊津 哲夫

大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 88 号 日立マ
クセル株式会社内

(72) 発明者 喜多 房次

大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 88 号 日立マ
クセル株式会社内

(72) 発明者 本棒 享子

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所内

(72) 発明者 後藤 明弘

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AM03

AM04 AM05 AM07 AM16 BJ02

BJ14 BJ15 CJ16 DJ02 DJ16

HJ02 HJ18

5H030 AA01' AS11 BB01 BB21 FF43

FF44

5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CB08

EA23 FA05 GA18 HA02 HA18